

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-302071

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

(51)Int.Cl.

C04B 35/46

H01B 3/12

H01G 4/12

(21)Application number : 10-233806

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 20.08.1998

(72)Inventor : WADA NOBUYUKI
HIRAMATSU TAKASHI
IKEDA JUN
HAMACHI YUKIO

(30)Priority

Priority number : 10 35172 Priority date : 17.02.1998 Priority country : JP

(54) DIELECTRIC CERAMIC, LAMINATED CERAMIC CAPACITOR AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dielectric ceramic excellent in temp. characteristics of the dielectric constant, enabling the use of a base metal as an internal electrode material and capable of firing in a reducing atmosphere by adding a sintering aid to a compound oxide contg. Ba, Ca, Ti, Mg and Mn and firing them.

SOLUTION: A compd. represented by the formula $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ and having ≤ 0.03 wt.% preferably ≤ 0.02 wt.% alkali metal oxide content and $0.1\text{--}0.8\text{ }\mu\text{m}$ average particle diameter is wet-mixed with an Mg compd. and an Mn compd., 100 pts.wt. of the resultant compsn. is blended with $0.2\text{--}5.0$ pts.wt. SiO_2 - base sintering aid and the blend is sintered at a temp. of $\leq 1,250^\circ\text{C}$ to obtain the objective dielectric ceramic represented by the formula $\{\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}\}_m\text{TiO}_2 + a\text{MgO} + \beta\text{MnO}$ (where $0.001 \leq a \leq 0.05$, $0.001 \leq \beta \leq 0.025$, $1.000 < m \leq 1.035$ and $0.02 \leq x \leq 0.15$). This dielectric ceramic does not cause remarkable grain growth in firing and is excellent in temp. characteristics of the electric constant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 3 0 2 0 7 1

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int. Cl.⁶
C 0 4 B 35/46
H 0 1 B 3/12 3 0 3
H 0 1 G 4/12 3 5 8

識別記号

F I
C 0 4 B 35/46 D
H 0 1 B 3/12 3 0 3
H 0 1 G 4/12 3 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 1 5 O L

(全 1 2 頁)

(21) 出願番号 特願平10-233806

(22) 出願日 平成10年(1998)8月20日

(31) 優先権主張番号 特願平10-35172

(32) 優先日 平10(1998)2月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 和田 信之

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(72) 発明者 平松 隆

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(72) 発明者 池田 潤

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(74) 代理人 弁理士 小柴 雅昭 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体セラミック、積層セラミックコンデンサおよび積層セラミックコンデンサの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 静電容量の温度特性が良好で、内部電極材料としてニッケル等の卑金属を用いることができ、還元性雰囲気中で焼成可能な、積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層を構成するのに適した誘電体セラミックを提供する。

【解決手段】 一般式： $\{Ba_{1-x}Ca_xO\}_mTiO_2 + \alpha MgO + \beta MnO$ で表される、誘電体セラミック。ただし、 α 、 β 、 m 、および x は、それぞれ、 $0.001 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq \beta \leq 0.025$ 、 $1.000 < m \leq 1.035$ 、および $0.02 \leq x \leq 0.15$ となるように選ばれる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属元素として、Ba、Ca、Ti、MgおよびMnを含有する複合酸化物からなる、誘電体セラミック。

【請求項2】 一般式： $\{Ba_{1-x}Ca_xO\}_mTiO_2 + \alpha MgO + \beta MnO$ で表される、誘電体セラミック。ただし、 α は、 $0.001 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 β は、 $0.001 \leq \beta \leq 0.025$ 、 m は、 $1.000 < m \leq 1.035$ 、 x は、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ である。

【請求項3】 さらに、焼結助剤を含有し、前記焼結助剤は、当該誘電体セラミックのための組成物100重量部に対して、0.2～5.0重量部含有する、請求項1または2に記載の誘電体セラミック。

【請求項4】 前記焼結助剤は、 SiO_2 を主成分とするものである、請求項3に記載の誘電体セラミック。

【請求項5】 複数の積層された誘電体セラミック層を有する積層体と、前記積層体の端面上の互いに異なる位置に設けられる複数の外部電極とを備え、前記積層体の内部には、複数の内部電極が、いずれかの前記外部電極に電気的に接続されるように、それぞれの端縁を前記端面に露出させた状態で前記誘電体セラミック層間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成されている、積層セラミックコンデンサであって、

前記誘電体セラミック層が、金属元素として、Ba、Ca、Ti、MgおよびMnを含有する複合酸化物からなる、積層セラミックコンデンサ。

【請求項6】 複数の積層された誘電体セラミック層を有する積層体と、前記積層体の端面上の互いに異なる位置に設けられる複数の外部電極とを備え、前記積層体の内部には、複数の内部電極が、いずれかの前記外部電極に電気的に接続されるように、それぞれの端縁を前記端面に露出させた状態で前記誘電体セラミック層間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成されている、積層セラミックコンデンサであって、

前記誘電体セラミック層が、一般式： $\{Ba_{1-x}Ca_xO\}_mTiO_2 + \alpha MgO + \beta MnO$ で表される、誘電体セラミックからなる、積層セラミックコンデンサ。ただし、 α は、 $0.001 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 β は、 $0.001 \leq \beta \leq 0.025$ 、 m は、 $1.000 < m \leq 1.035$ 、 x は、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ である。

【請求項7】 前記誘電体セラミックは、さらに、焼結助剤を含有し、前記焼結助剤は、当該誘電体セラミックのための組成物100重量部に対して、0.2～5.0重量部含有する、請求項5または6に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項8】 前記焼結助剤は、 SiO_2 を主成分とするものである、請求項7に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項9】 前記内部電極は、ニッケルまたはニッケル合金を含む、請求項5ないし8のいずれかに記載の積

層セラミックコンデンサ。

【請求項10】 出発原料として、 $\{Ba_{1-x}Ca_xO\}TiO_2$ で表される化合物と、Mg化合物と、Mn化合物とを含む混合物を調製する工程と、

前記混合物を含む複数のセラミックグリーンシート、および前記セラミックグリーンシート間の特定の界面に沿ってそれぞれ形成された複数の内部電極を積層したものであって、各前記内部電極の端縁を端面に露出させている、積層体を作製する工程と、

10 前記混合物を焼結させて誘電体セラミックとするように、前記積層体を焼成する工程と、

各前記内部電極の露出した前記端縁にそれぞれ電気的に接続されるように前記積層体の前記端面上に複数の外部電極を形成する工程とを備える、積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項11】 前記 $\{Ba_{1-x}Ca_xO\}TiO_2$ で表される化合物中に、不純物としてアルカリ金属酸化物が0.03wt%以下の含有量をもって含有される、請求項10に記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

20 【請求項12】 前記 $\{Ba_{1-x}Ca_xO\}TiO_2$ で表される化合物の平均粒径が0.1～0.8 μm である、請求項10または11に記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項13】 前記 $\{Ba_{1-x}Ca_xO\}TiO_2$ で表される化合物の平均粒径が0.1 μm 以上0.3 μm 以下である、請求項12に記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

30 【請求項14】 前記 $\{Ba_{1-x}Ca_xO\}TiO_2$ で表される化合物の平均粒径が0.3 μm を超え0.8 μm 以下である、請求項12に記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項15】 (前記誘電体セラミックの平均粒径)／(前記出発原料の粉末の平均粒径)の比をRとしたとき、Rは、 $0.90 \leq R \leq 1.2$ の範囲内にある、請求項10ないし14のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【発明の属する技術分野】この発明は、たとえばニッケルまたはニッケル合金のような卑金属からなる内部電極を有する積層セラミックコンデンサにおいて有利に用いられる誘電体セラミック、この誘電体セラミックを用いて構成された積層セラミックコンデンサ、および、このような積層セラミックコンデンサの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】積層セラミックコンデンサは、複数の積層された誘電体セラミック層と内部電極金属とが積層された状態となっている積層体を備えている。このような積層セラミックコンデンサにおいて、最近では、コスト

低減のため、内部電極となる金属として、高価な貴金属である Ag や Pd に代わって、安価な卑金属である Ni 等が用いられることが多い。

【0003】Ni 等を内部電極に用いる場合には、Ni 等が酸化されない還元性雰囲気中で焼成する必要がある。しかしながら、還元性雰囲気下での焼成では、チタン酸バリウムからなるセラミックは、通常、還元されて半導体化するので好ましくない。

【0004】この問題を解決するため、たとえば、特公昭 5 7 - 4 2 5 8 号公報に示されるように、チタン酸バリウム固溶体における、バリウムサイト／チタンサイトの比を化学量論比より過剰にした誘電体材料の非還元化技術が開発されている。これ以来、Ni 等を内部電極とした積層セラミックコンデンサの実用化が可能となり、その生産量も拡大している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】近年のエレクトロニクスの発展に伴い、電子部品の小型化が急速に進行し、積層セラミックコンデンサにおいても、小型化、大容量化の傾向が顕著である。また、このような積層セラミックコンデンサに対しては、上述の静電容量の増大ばかりでなく、静電容量の温度安定性も求められており、温度特性の良い高誘電率材料として多くの材料が提案され、実用化されている。

【0006】これらの材料は、いずれも BaTiO₃ を主成分とするもので、これに希土類元素を添加し、焼結する過程で添加成分を BaTiO₃ 粒子に拡散させている。得られた焼結体の個々の粒子は、添加成分が拡散していないコア部と添加成分が拡散したシェル部とからなるコアシェル構造をとることが知られており、平坦な誘電率の温度特性は、誘電率の温度特性の異なるコア部とシェル部との重ね合わせによって与えられる。

【0007】このような材料が提供されたことによって、静電容量の温度変化の少ない、また高容量の積層セラミックコンデンサが実現され、市場拡大に大いに貢献している。

【0008】しかしながら、このコアシェル構造は、セラミックの焼結と添加成分の拡散の制御とによって達成されるものであり、焼結が進むと添加成分の拡散も進行し、平坦な温度特性が得られない。他方、焼結が不十分であれば、温度特性は安定であるが信頼性に劣る。すなわち、上述した材料では、工業的に焼結と拡散の安定した制御は比較的難しく、得られる誘電率の温度特性も不安定である。

【0009】さらに、前述したような積層セラミックコンデンサの小型大容量化の要求を満たすため、積層体に備える誘電体セラミック層をさらに薄層化し、かつ多層化する必要が生じてきている。しかしながら、薄層化した場合、内部電極間のセラミック粒子の個数が少なくなり、信頼性の低下が著しく、そのため、薄層化には限界

がある。そこで、セラミック粒子の粒径を小さくし、信頼性の高い、しかも誘電率の電界強度安定性に優れた材料の開発が望まれている。

【0010】一方、自動車用電子部品などでは、使用最高温度を高くすることが望まれており、高い温度まで特性が安定していることが望まれている。積層セラミックコンデンサの場合にも、より高い温度（たとえば 150℃）まで誘電率の温度特性が安定であり、信頼性が高いことが望まれている。

【0011】しかしながら、従来のコアシェル構造を持った材料では、BaTiO₃ 粒子を小さくすると焼結性が増大し、添加成分の拡散も増大し、平坦な温度特性の確保が比較的困難になる。また、BaTiO₃ は、高い温度（たとえば 150℃）での誘電率の変化が大きく、誘電率の温度特性を高い温度まで安定にさせることが比較的困難である。

【0012】以上のことから、コアシェル構造を持った材料を用いて、積層セラミックコンデンサの十分な薄層化や高い温度までの誘電率の十分な安定化を図ることは、実質的に困難あるいは不可能であるのが現状である。

【0013】そこで、この発明の目的は、上述したような問題を解決し得る、誘電体セラミック、積層セラミックコンデンサおよび積層セラミックコンデンサの製造方法を提供しようとすることである。

【0014】

【課題を解決するための手段】この発明に係る誘電体セラミックは、簡単に言えば、添加成分の拡散によるコアシェル構造を持たない材料であり、そのため、温度特性や信頼性が添加成分の拡散に影響しない材料である。また、この発明に係る誘電体セラミックを用いて積層セラミックコンデンサを製造すると、静電容量の温度特性に関して、JIS 規格で規定する B 特性ならびに EIA 規格で規定する X7R 特性および X8R 特性を満足させることができる。

【0015】より具体的には、この発明に係る誘電体セラミックは、金属元素として、Ba、Ca、Ti、Mg および Mn を含有する複合酸化物からなることを特徴としている。

【0016】この発明の別の局面によれば、この発明に係る誘電体セラミックは、一般式： $\{Ba_{1-x}Ca_xO\}_mTiO_2 + \alpha MgO + \beta MnO$ によって表されるものである。ここで、 α は、 $0.001 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 β は、 $0.001 \leq \beta \leq 0.025$ 、 m は、 $1.000 < m \leq 1.035$ 、 x は、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ である。

【0017】また、この発明に係る誘電体セラミックにおいて、さらに、焼結助剤を含有する場合、この焼結助剤は、当該誘電体セラミックのための組成物 100 重量部に対して、0.2～5.0 重量部含有することが好ま

しい。

【0018】上述した焼結助剤は、 SiO_2 を主成分とするものが有利に用いられる。

【0019】この発明は、また、上述したような誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサにも向けられる。

【0020】より詳細には、積層セラミックコンデンサは、複数の積層された誘電体セラミック層を有する積層体と、この積層体の端面上の互いに異なる位置に設けられる複数の外部電極とを備え、積層体の内部には、複数の内部電極が、いずれかの外部電極に電気的に接続されるように、それぞれの端縁を端面に露出させた状態で誘電体セラミック層間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成されているものであり、このような積層セラミックコンデンサの積層体に備える誘電体セラミック層が、上述したような誘電体セラミックから構成される。

【0021】このような積層セラミックコンデンサにおいて、上述の内部電極は、好ましくは、ニッケルまたはニッケル合金を含む。

【0022】この発明は、また、積層セラミックコンデンサの製造方法にも向けられる。

【0023】より詳細には、この積層セラミックコンデンサの製造方法は、出発原料として、 $\{\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}\}\text{TiO}_2$ で表される化合物と、Mg化合物と、Mn化合物とを含む混合物を調製する工程と、この混合物を含む複数のセラミックグリーンシート、およびセラミックグリーンシート間の特定の界面に沿ってそれぞれ形成された複数の内部電極を積層したものであって、各内部電極の端縁を端面に露出させている、積層体を作製する工程と、この積層体を焼成する工程と、各内部電極の露出した端縁にそれぞれ電気的に接続されるように積層体の端面上に複数の外部電極を形成する工程とを備えている。

【0024】上述した積層セラミックコンデンサの製造方法において、好ましくは、 $\{\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}\}\text{TiO}_2$ で表される化合物中に不純物として含有されるアルカリ金属酸化物の含有量は、0.03wt%以下とされる。

【0025】また、上述の $\{\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}\}\text{TiO}_2$ で表される化合物の平均粒径は、好ましくは、0.1～0.8 μm とされる。

【0026】このとき、 $\{\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}\}\text{TiO}_2$ で表される化合物の平均粒径は、0.1 μm 以上0.3 μm 以下とされても、0.3 μm を超え0.8 μm 以下とされてもよく、前者の場合には、当該化合物の最大粒径は0.5 μm 以下とされることがより好ましく、後者の場合には、当該化合物の最大粒径は1.0 μm 以下とされることがより好ましい。

【0027】また、この発明に係る積層セラミックコンデンサの製造方法において、(誘電体セラミックの平均

粒径) / (出発原料の粉末の平均粒径) の比をRとしたとき、Rは、 $0.90 \leq R \leq 1.2$ の範囲内にあることが好ましい。

【0028】

【発明の実施の形態】この発明に係る誘電体セラミックは、前述したように、金属元素として、Ba、Ca、Ti、MgおよびMnを含有する複合酸化物からなることを特徴としている。より特定のには、この発明に係る誘電体セラミックは、一般式： $\{\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}\}_m\text{TiO}_2 + \alpha\text{MgO} + \beta\text{MnO}$ によって表されるものである。ここで、 α は、 $0.001 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 β は、 $0.001 \leq \beta \leq 0.025$ 、 m は、 $1.000 < m \leq 1.035$ 、 x は、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ である。

【0029】このような誘電体セラミックは、還元性雰囲気中で焼成しても、半導体化することなく焼成することができる。また、この誘電体セラミックを用いることにより、静電容量の温度特性がJIS規格で規定するB特性($-25^\circ\text{C} \sim +85^\circ\text{C}$ で容量変化が $\pm 10\%$ 以内)ならびにEIA規格で規定するX7R特性($-55^\circ\text{C} \sim +125^\circ\text{C}$ で容量変化が $\pm 15\%$ 以内)およびX8R特性($-55^\circ\text{C} \sim +155^\circ\text{C}$ で容量変化が $\pm 15\%$ 以内)を満足し、室温ないしは高温での絶縁抵抗の高い、高信頼性で絶縁耐力の優れた積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0030】また、この発明に係る誘電体セラミックは、通常、焼結助剤を含有している。この焼結助剤は、当該誘電体セラミックのための組成物100重量部に対して、たとえば0.2～5.0重量部含有され、また、このような焼結助剤としては、 SiO_2 を主成分とするものが有利に用いられる。

【0031】上述した誘電体セラミックは、たとえば、図1に示すような積層セラミックコンデンサ1を製造するために用いられる。

【0032】図1を参照して、積層セラミックコンデンサ1は、複数の積層された誘電体セラミック層2を有する積層体3と、この積層体3の第1および第2の端面4および5上にそれぞれ設けられる第1および第2の外部電極6および7とを備える。積層セラミックコンデンサ1は、全体として直方体形状のチップタイプの電子部品を構成する。

【0033】積層体3の内部には、第1の内部電極8と第2の内部電極9とが交互に配置される。第1の内部電極8は、第1の外部電極6に電気的に接続されるように、各端縁を第1の端面4に露出させた状態で誘電体セラミック層2間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成され、第2の内部電極9は、第2の外部電極7に電気的に接続されるように、各端縁を第2の端面5に露出させた状態で誘電体セラミック層2間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成される。

【0034】このような積層セラミックコンデンサ1に

において、その積層体3に備える誘電体セラミック層2が、前述したような誘電体セラミックから構成される。

【0035】この積層セラミックコンデンサ1を製造するため、出発原料として、 $\{Ba_{1-x}Ca_xO\}TiO_2$ で表される化合物と、Mg化合物と、Mn化合物とを含む混合物をたとえば湿式混合して調製する工程が実施される。ここで、好ましくは、 $\{Ba_{1-x}Ca_xO\}_mTiO_2 + \alpha MgO + \beta MnO$ （ただし、 $0.001 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq \beta \leq 0.025$ 、 $1.00 < m \leq 1.035$ 、 $0.05 \leq x \leq 0.15$ ）で表される組成の誘電体セラミックが得られるように、上述した各化合物の混合率が選ばれる。

【0036】上述の $\{Ba_{1-x}Ca_xO\}TiO_2$ で表される化合物の平均粒径は、好ましくは、 $0.1 \sim 0.8 \mu m$ とされる。この場合、平均粒径を $0.1 \mu m$ 以上 $0.3 \mu m$ 以下（最大粒径は $0.5 \mu m$ 以下が好ましい。）とし、積層セラミックコンデンサ1において、厚みが $3 \mu m$ 以下の薄層の誘電体セラミック層2を有していても、積層セラミックコンデンサ1において $125^\circ C$ までの誘電率の温度特性を安定化させ、また信頼性を高めることができる。他方、平均粒径が $0.3 \mu m$ を超え $0.8 \mu m$ 以下（最大粒径は $1.0 \mu m$ 以下が好ましい。）の範囲にあり、厚みが $3 \mu m$ を超える積層セラミックコンデンサ1において、 $150^\circ C$ の高温まで誘電率の温度特性を安定させることができる。

【0037】また、上述した $\{Ba_{1-x}Ca_xO\}TiO_2$ で表される化合物中には、ほとんどの場合、 Na_2O 、 K_2O 等のアルカリ金属酸化物が不純物として含有されている。このようなアルカリ金属酸化物の含有量は、誘電体セラミックの電気的特性に大きく影響することが、本件発明者によって確認されている。すなわち、アルカリ金属酸化物を $0.03 wt\%$ 以下、より好ましくは $0.02 wt\%$ 以下にすることにより、信頼性の高い誘電体セラミックが得られることが確認されている。

【0038】また、上述した混合物には、たとえば、 SiO_2 を主成分とする焼結助剤が、誘電体セラミックのための組成物100重量部に対して、 $0.2 \sim 5.0$ 重量部添加される。このような SiO_2 を主成分とする焼結助剤を添加することによって、後述する焼成工程において、誘電体セラミックをたとえば $1250^\circ C$ 以下とい

った比較的低温で焼結させることができる。

【0039】次いで、上述の混合物の粉末に有機バインダおよび溶媒を添加することによって、スラリーが調製され、このスラリーを用いて、誘電体セラミック層2となるセラミックグリーンシートが作製される。

【0040】次いで、特定のセラミックグリーンシート上に、内部電極8および9となるべき導電性ペースト膜が形成される。この導電性ペースト膜は、たとえば、ニッケル、銅などの卑金属またはその合金を含み、スクリーン印刷法、蒸着法、めっき法などによって形成され

る。

【0041】次いで、上述のように導電性ペースト膜を形成したセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートが積層され、プレスされた後、必要に応じてカットされる。このようにして、複数のセラミックグリーンシート、およびセラミックグリーンシート間の特定の界面に沿ってそれぞれ形成された複数の内部電極8および9を積層したものであって、内部電極8および9の各端縁を端面4または5に露出させている、生の状態の積層体3が作製される。

【0042】次いで、この積層体3は還元性雰囲気下で焼成される。このとき、前述したように、 SiO_2 を主成分とする焼結助剤を添加しているため、誘電体セラミックを $1250^\circ C$ 以下といった比較的低温度で焼結させることができる。そのため、焼成時における内部電極8および9の収縮も小さくなり、誘電体セラミック層2の厚みが薄くても、積層セラミックコンデンサ1の信頼性を高くすることができるとともに、内部電極8および9として、前述のように、ニッケル、銅などの卑金属またはその合金を含むものを問題なく用いることができる。

【0043】上述のような誘電体セラミックを得るための焼結に際して、（誘電体セラミックの平均粒径）／（出発原料の粉末の平均粒径）の粒径比をRとしたとき、Rは、 $0.90 \leq R \leq 1.2$ の範囲内にあることが好ましい。これは、セラミック焼結時に顕著な粒成長が生じていないことを意味し、誘電率温度特性の優れた誘電体セラミックを得ることができる。

【0044】次いで、焼成された積層体3における第1および第2の内部電極8および9の露出した各端縁にそれぞれ電気的に接続されるように、積層体3の第1および第2の端面4および5上に、それぞれ、第1および第2の外部電極6および7が形成される。

【0045】外部電極6および7の材料組成は、特に限定されるものではない。具体的には、内部電極8および9と同じ材料を使用することができる。また、たとえば、Ag、Pd、Ag-Pd、Cu、Cu合金などの種々の導電性金属粉末の焼結層、または、上記導電性金属粉末と $B_2O_3-Li_2O-SiO_2-BaO$ 系、 $B_2O_3-SiO_2-BaO$ 系、 Li_2O-SiO_2-BaO 系、 $B_2O_3-SiO_2-ZnO$ 系などの種々のガラスフリットとを配合した焼結層によって構成されることができる。このような外部電極6および7の材料組成は、積層セラミックコンデンサ1の用途、使用場所などを考慮して適宜選択される。

【0046】なお、外部電極6および7は、前述のように、その材料となる金属粉末ペーストを焼成後の積層体3上に塗布して焼き付けることによって形成されてもよいが、焼成前の積層体3上に塗布して、積層体3の焼成と同時に焼き付けることによって形成されるようにしてもよい。

【0047】その後、必要に応じて、外部電極6および7は、Ni、Cu、Ni-Cu合金等からなるめっき層10および11によってそれぞれ被覆される。また、さらに、これらめっき層10および11上に、半田、錫等からなる第2のめっき層12および13が形成されてもよい。

【0048】次に、この発明をより具体的な実施例に基づき説明する。なお、言うまでもないが、この発明の範囲内における実施可能な形態は、このような実施例のみに限定されるものではない。

【0049】

【実施例1】この実施例において作製しようとする積層セラミックコンデンサは、図1に示すような構造の積層セラミックコンデンサ1である。

【0050】まず、出発原料として、高純度のTiO₂、BaCO₃、およびCaCO₃を準備して、以下の表1に示すようなCaの含有量となるように秤量した後、混合粉碎した。乾燥後、粉末を1000℃以上の温度で加熱し、同じく表1に示す平均粒径を有する(Ba, Ca)TiO₃を合成した。

【0051】

【表1】

BaTiO ₃ の種類	7%加銅 割合(wt%)	CaO (モル%)	粒径 (μm)
A	0.003	0.004	0.25
B	0.010	0.100	0.25
C	0.012	0.150	0.25
D	0.015	0.170	0.25
E	0.062	0.100	0.25
F	0.003	0.100	0.15
G	0.020	0.050	0.25
H	0.010	0.100	0.40
I	0.010	0.100	0.09
J	0.010	0.020	0.25

また、SiO₂を主成分とする焼結助剤となる酸化物粉末を得るため、以下の表2に示すモル比の組成割合になるように、各成分の酸化物、炭酸塩および水酸化物を秤量し、混合粉碎した。これら酸化物粉末を、白金るつぼ中において1500℃まで加熱した後、急冷し、粉碎することによって、平均粒径が1μm以下となるようにした。

【0052】

【表2】

焼結助剤 の種類	焼結助剤の組成 (wt%)			
	SiO ₂	TiO ₂	BaO	CaO
a	100	0	0	0
b	80	15	5	0
c	50	30	0	20

また、(Ba, Ca)TiO₃の(Ba, Ca)/Tiモル比mを調整するためのBaCO₃を準備するととも

に、MgOおよびMnOを準備した。

【0053】次に、これらの原料粉末と焼結助剤とを以下の表3に示す組成になるように配合し、配合物を得た。この配合物にポリビニルブチラール系バインダおよびエタノール等の有機溶剤を加えて、ボールミルにより湿式混合し、セラミックスラリーを調製した。このセラミックスラリーをドクターブレード法によりシート成形し、厚み2.7μmの矩形のグリーンシートを得た。次に、このセラミックグリーンシート上に、Niを主体とする導電性ペーストを印刷し、内部電極を構成するための導電性ペースト膜を形成した。

【0054】

【表3】

試料 番号	Ba _{1-x} Ca _x TiO ₃ + α MgO + β MnO					焼結助剤	
	BaTiO ₃ 種類	x	m	α	β	種類	重量
1*	A	0.004	1.01	0.02	0.005	a	1
2*	D	0.17	1.01	0.02	0.005	a	1
3*	B	0.1	1.01	0.0008	0.005	a	1
4*	B	0.1	1.01	0.06	0.005	a	1
5*	B	0.1	1.01	0.02	0.0008	a	1
6*	B	0.1	1.01	0.02	0.028	a	1
7*	B	0.1	0.995	0.02	0.005	a	1
8*	B	0.1	1	0.02	0.005	a	1
9*	B	0.1	1.036	0.02	0.005	a	1
10*	B	0.1	1.01	0.02	0.005	a	0
11*	B	0.1	1.01	0.02	0.005	a	5.5
12*	E	0.1	1.01	0.02	0.005	a	1
13	B	0.1	1.01	0.005	0.005	a	1
14	B	0.1	1.01	0.02	0.005	a	1
15	H	0.1	1.01	0.02	0.005	a	2
16	I	0.1	1.01	0.02	0.005	a	1
17	B	0.1	1.01	0.02	0.005	b	1
18	B	0.1	1.005	0.02	0.002	a	1
19	B	0.1	1.025	0.02	0.005	b	4
20	C	0.15	1.01	0.01	0.002	a	1
21	J	0.02	1.01	0.01	0.005	a	1
22	F	0.1	1.015	0.05	0.02	a	3
23	G	0.05	1.01	0.02	0.005	a	1

次いで、セラミックグリーンシートを、上述の導電性ペースト膜の引き出されている側が互い違いとなるように複数枚積層し、積層体を得た。この積層体を、N₂雰囲気中にて350℃の温度に加熱し、バインダを燃焼させた後、酸素分圧10⁻⁹~10⁻¹²MPaのH₂-N₂-H₂Oガスからなる還元性雰囲気中において表4に示す温度で2時間焼成した。

【0055】焼成後の積層体の両端面にB₂O₃-Li₂O-SiO₂-BaO系のガラスフリットを含有する銀ペーストを塗布し、N₂雰囲気中において600℃の温度で焼き付け、内部電極と電気的に接続された外部電極を形成した。

【0056】このようにして得られた積層セラミックコンデンサの外形状は、幅が5.0mm、長さが5.7mm

m、厚さが2.4mmであり、内部電極間に介在する誘電体セラミック層の厚みは2 μ mであった。また、有効誘電体セラミック層の総数は5であり、1層当たりの対向電極の面積は16.3 $\times 10^{-6}$ m²であった。

【0057】これら得られた試料について電気的特性を測定した。

【0058】静電容量(C)および誘電損失(tan δ)は自動ブリッジ式測定器を用い、JIS規格5102に従って測定し、得られた静電容量から誘電率(ϵ)を算出した。

【0059】また、絶縁抵抗(R)を測定するために、絶縁抵抗計を用い、10Vの直流電圧を2分間印加して25℃での絶縁抵抗(R)を求め、比抵抗を算出した。

【0060】温度変化に対する静電容量の変化率については、20℃での静電容量を基準とした-25℃~+85℃の範囲での変化率($\Delta C/C_{20}$)と、25℃での静電容量を基準とした-55℃~+125℃の範囲での変化率($\Delta C/C_{25}$)とを示した。

* 【表4】

試料 番号	温度 (℃)	絶縁 抵抗 R	誘電 率 tan δ (%)	誘電率 $\Delta C\%$ DC5kV/mm (%)	容量温度変化率		比抵抗, log ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	絶縁強度 DC (kV/mm)	試験時間 (h)	
					$\Delta C/C(20^\circ\text{C})$ + 8 5℃ (%)	$\Delta C/C(25^\circ\text{C})$ + 1 2 5℃ (%)				
1*	1200	1.01	2800	2.1	- 5.5	- 9.9	- 15.3	13.2	1.5	22
2*	1150	1.01	1120	3.4	- 3.5	- 4.6	- 6.6	13.1	1.4	20
3*	1150	3.55	2590	2.5	- 6.4	- 15.6	- 25.0	11.4	1.2	12
4*	1300	1.01	1830	2.7	- 4.9	- 8.0	- 15.2	13.2	1.4	1
5*	1200	1.01	1920	2.3	- 5.5	- 9.1	- 15.2	11.0	1.5	3
6*	1200	1.01	1710	2.4	- 5.3	- 14.2	- 20.2	11.3	1.4	8
7*	1200	1.01	2060	4.6	- 6.0	- 12.4	- 19.0	11.1	8	破壊
8*	1200	1.01	1990	2.7	- 6.2	- 12.4	- 17.8	11.5	9	破壊
9*	1300	1.02	2030	3.0	- 5.0	- 8.9	- 14.1	12.3	8	2
10*	1300	1.02	1520	3.9	- 4.8	- 8.7	- 14.0	11.4	8	破壊
11*	1150	1.02	1730	2.8	- 4.7	- 15.1	- 29.9	13.2	1.4	4
12*	1200	1.11	1700	2.3	- 5.9	- 15.2	- 16.7	13.2	1.3	11
13	1250	1.25	2540	2.2	- 5.2	- 5.3	- 14.9	13.0	1.3	41
14	1200	0.85	1180	2.5	- 5.1	- 8.2	- 14.9	13.2	1.4	115
15	1200	1.01	2890	1.6	- 4.9	- 4.9	- 6.6	13.1	1.4	53
16	1100	1.01	1040	2.2	- 3.1	- 9.8	- 14.9	13.2	1.5	214
17	1175	1.02	2200	2.2	- 3.5	- 9.4	- 14.0	13.3	1.5	118
18	1150	1.02	2120	2.2	- 4.0	- 8.7	- 13.7	13.1	1.4	146
19	1200	1.02	2150	2.1	- 4.2	- 9.1	- 14.0	13.2	1.4	125
20	1175	1.05	1680	2.3	- 3.9	- 5.2	- 8.2	13.1	1.5	175
21	1175	1.01	2330	2.1	- 4.1	- 9.6	- 14.6	13.1	1.4	85
22	1150	1.02	1280	1.9	- 3.3	- 8.2	- 12.6	13.2	1.5	191
23	1200	1.11	2510	2.2	- 4.3	- 9.4	- 14.3	13.1	1.4	101

この発明に係る誘電体セラミックの好ましい組成は、一般式： $\{Ba_{1-x}Ca_xO\}_mTiO_2 + \alpha MgO + \beta MnO$ で表され、 α 、 β 、m、およびxの各々については、

0.001 $\leq \alpha \leq$ 0.05、
0.001 $\leq \beta \leq$ 0.025、
1.000 $< m \leq$ 1.035、および
0.02 $\leq x \leq$ 0.15
となるように選ばれる。

【0066】前述した各特性の好ましい範囲は、誘電率 50

* 【0061】また、高温負荷試験として、温度150℃にて直流電圧を20V印加して、その絶縁抵抗の経時変化を測定した。なお、高温負荷試験は、各試料の絶縁抵抗値(R)が10⁵ Ω 以下になったときを故障とし、平均寿命時間を評価した。

【0062】さらに、絶縁破壊電圧は、昇圧速度100V/秒でDC電圧をそれぞれ印加し、破壊電圧を測定した。

【0063】また、用いた出発原料の平均粒径を、走査型電子顕微鏡で観察することによって求め、また、得られた積層セラミックコンデンサに含まれる誘電体セラミックの平均粒径を、積層体の断面研磨面を化学エッチングし、走査型電子顕微鏡で観察することによって求め、これらの結果から、(誘電体セラミックの平均粒径)/ (出発原料の粉末の平均粒径)の粒径比Rを求めた。

【0064】以上の各結果が、表4に示されている。

【0065】

については、1000以上であり、誘電損失については、2.5%以下であり、容量変化率については、-5%以内であり、容量温度変化率における20℃での静電容量を基準とした-25℃~+85℃の範囲での変化率については、 $\pm 10\%$ 以内であり、同じく25℃での静電容量を基準とした-55℃~+125℃の範囲での変化率については、 $\pm 15\%$ 以内であり、比抵抗については、13.0 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、絶縁破壊電圧については、10kV/mm以上である。

【0067】表3および表4において、試料番号に*

付したものは、前述の好ましい組成範囲から外れた試料である。

【0068】表4からわかるように、好ましい組成範囲内にある試料13～23によれば、温度に対する静電容量の変化率が $-25^{\circ}\text{C}\sim+85^{\circ}\text{C}$ の範囲でJIS規格に規定するB特性を満足し、 $-55^{\circ}\text{C}\sim+125^{\circ}\text{C}$ の範囲でEIA規格に規定するX7R特性を満足する。さらに、高温負荷試験での平均寿命時間は、ほとんどが100時間を超え、信頼性に優れ、焼成温度も少なくとも 1250°C 以下の温度で焼成可能であり、多くは 1200°C 以下の温度で焼成可能である。以下に、上述の好ましい組成範囲を限定した理由について説明する。

【0069】試料1のように、Caの添加量xが0.02未満の場合には、電圧による誘電率の変化が大きく、また高温負荷での平均寿命が短くなることもある。一方、試料2のようにCaの添加量xが0.15を超える場合には、比誘電率が小さく、 $\tan\delta$ も大きくなることもある。

【0070】なお、より好ましくは、Caの添加量xが0.05以上の場合である。このときには、特に平均寿命の点で、0.02以上0.05未満よりも有利である。

【0071】また、試料3のように、MgOの添加量 α が0.001未満の場合、比抵抗が低く、温度特性がB特性およびX7R特性を満足しないことがある。一方、試料4のように、MgOの添加量 α が0.05を超えると、焼結温度が高くなり、また高温負荷試験で故障に至る時間が短くなることもある。

【0072】また、試料5のように、MnOの添加量 β が0.001未満の場合、比抵抗が低くなることもある。一方、試料6のように、MnOの添加量 β が0.025を超える場合も、また比抵抗が低く、誘電率の温度特性がB特性およびX7R特性を満足しないことがある。

【0073】また、試料7のように、(Ba, Ca)/Ti比mが1.000未満の場合、比抵抗が低くなることもある。試料番号8のように、mが1.000の場合も同様に比抵抗が低くなることもある。両者は、また、高温負荷での故障に至る時間が著しく短くなることもあり、高温で電圧を印加した瞬間に故障するものがあった。また、試料9のように、(Ba, Ca)/Ti比mが1.035を超えた場合、焼結性が不足し、高温負荷での故障に至る時間が短くなることもある。

【0074】また、試料10のように、焼結助剤の添加量が0の場合、焼結が不十分であり、めっきにおける比抵抗の低下が大きく、高温負荷での故障に至る時間が短くなることもある。一方、試料11のように、焼結助剤の添加量が5.0重量部を超えた場合、焼結助剤に含まれるガラス成分に基づく二次相の生成が増大し、高温負荷での故障に至る時間も短くなることもある。

【0075】また、(Ba, Ca)TiO₃中に不純物として含まれるアルカリ金属酸化物の含有量に関して、試料12のように、0.03wt%を超える場合には、高温負荷での故障に至る時間が短くなることもある。

【0076】なお、試料14では、セラミックスラリー調製時の粉碎条件を強め、スラリーでの粉末粒径が発原料粉末より小さくなるようにした。試料14では、粒径比R(=誘電体セラミックの平均粒径/発原料粉末の平均粒径)が0.85と小さくなり、誘電率が低くなることもある。他方、試料13のように、粒径比Rが1.25と大きく、焼成時に粒成長したものでは、誘電体セラミック層を薄層化した場合には、内部電極間のセラミック粒子の個数が少なくなり、高温負荷での故障に至る時間が短くなることもある。

【0077】試料15のように、平均粒径が $0.40\mu\text{m}$ と比較的大きいものでは、誘電率は大きい。反面、この実施例のように、誘電体セラミック層を薄層化した場合、高温負荷での故障に至る時間が短く、また、高電界下での誘電率の変化が大きくなることもある。他方、試料16のように、平均粒径が $0.09\mu\text{m}$ と小さいものでは、誘電率が低く、誘電率の温度変化が大きくなることもある。

【0078】特に、試料17～23では、誘電率は1280～2510の範囲にあり、高電界下での静電容量の変化も42%以下と小さく安定している。また、めっきによる劣化も認められず、高温負荷での故障に至る時間も長く、信頼性に優れており良好である。

【0079】なお、上記実施例では、(Ba, Ca)TiO₃原料として、固相法により作製した粉末を用いたが、これを限定するものではなく、アルコキンド法あるいは水熱合成法など湿式合成法により作製された粉末を用いてもよい。

【0080】また、添加成分であるMg、Mnの各酸化物およびSiO₂を含有する焼結助剤は、酸化物粉末を用いたが、これに限定されるものでなく、この発明の範囲内の誘電体セラミックス相を構成できるものであれば、アルコキンド、有機金属などの溶液を用いてもよく、これによって得られる特性は何ら損なわれるものではない。

【0081】また、積層コンデンサの内部電極に含まれるNiの粒子表面には、本来、NiOが存在する。酸化しやすい焼成条件によっては、NiOが多く生成し、このNiOは、積層コンデンサの積層体を得るための焼成工程において、積層体を構成する誘電体セラミック中に拡散する場合もある。また、内部電極の焼結を制御する目的でZrO₂成分などを添加することもあり、このような添加物組成は、焼成時に、誘電体セラミック組成に対して最大で数モル%まで拡散する場合がある。この発明に係る誘電体セラミック組成によれば、これら電極成分が拡散しても、その電気的特性に影響がないことも確

認している。

【0082】これらのことは、以下に説明する実施例2においても当てはまるものである。

【0083】

【実施例2】実施例1と同様、以下の表5に示すようなCa含有量ならびに平均粒径をそれぞれ有する(Ba, Ca)TiO₃を合成した。なお、実施例2は、一言で言えば、実施例1の場合に比べて、平均粒径が大きめとなっている点で、実施例1と異なっている。

【0084】

【表5】

BaTiO ₃ の種類	7#加銅 濃度(wt%)	CaO (wt%)	粒径 (μm)
K	0.003	0.004	0.50
L	0.010	0.100	0.50
M	0.012	0.150	0.50
N	0.015	0.170	0.50
O	0.062	0.100	0.50
P	0.003	0.100	0.35
Q	0.020	0.050	0.50
R	0.010	0.100	1.00
S	0.013	0.090	0.25
T	0.011	0.100	0.80
U	0.010	0.040	0.50

また、SiO₂を主成分とする焼結助剤については、実施例1と同様に作製した、前掲の表2に示すものを用いた。

【0085】次に、実施例1と同様に、以下の表6に示す組成を有するセラミックスラリーを調製した。このセラミックスラリーをドクターブレード法によりシート成形し、厚み8μmの矩形のグリーンシートを得た。次に、このセラミックグリーンシート上に、Niを主体とする導電性ペーストを印刷し、内部電極を構成するための導電性ペースト膜を形成した。

【0086】

【表6】

試料 番号	Ba _{1-x} Ca _x Q _m TiO ₃ + α MgO + β H ₂ O					焼結助剤	
	BaTiO ₃ 0.00	x	m	α	β	種類	量
24*	K	0.004	1.01	0.01	0.005	a	1.5
25*	N	0.17	1.01	0.01	0.005	a	1.5
26*	L	0.1	1.01	0.0008	0.005	a	1.5
27*	L	0.1	1.01	0.06	0.005	a	1.5
28*	L	0.1	1.01	0.01	0.0008	a	1.5
29*	L	0.1	1.01	0.01	0.028	a	1.5
30*	L	0.1	0.995	0.01	0.005	a	1.5
31*	L	0.1	1	0.01	0.005	a	1.5
32*	L	0.1	1.036	0.01	0.005	a	1.5
33*	L	0.1	1.01	0.01	0.005	a	0
34*	L	0.1	1.01	0.01	0.005	a	5.5
35*	O	0.1	1.01	0.01	0.005	a	1.5
36	L	0.1	1.01	0.01	0.005	a	1.5
37	L	0.1	1.01	0.01	0.005	a	1.5
38	R	0.1	1.01	0.01	0.005	a	4
39	S	0.1	1.01	0.01	0.005	a	1
40	L	0.1	1.01	0.01	0.005	b	1.5
41	L	0.1	1.005	0.01	0.002	a	1.5
42	L	0.1	1.025	0.01	0.005	b	4
43	U	0.04	1.01	0.01	0.005	a	1.5
44	M	0.15	1.01	0.01	0.005	c	1.5
45	P	0.1	1.015	0.02	0.02	a	2
46	Q	0.05	1.01	0.01	0.005	a	1.5
47	T	0.1	1.01	0.01	0.005	a	2
48*	L	0.1	1.01	0	0.005	a	1.5
49*	L	0.1	1.01	0.01	0	a	1.5

次いで、実施例1と同様に、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0087】このようにして得られた積層セラミックコンデンサの内部電極間に介在する誘電体セラミック層の厚みは6μmであった。

【0088】また、以下の点を除いて、実施例1の場合と同様に、これら得られた試料について電気的特性を測定した。実施例1の場合と異なるところは、絶縁抵抗(R)の測定において、60Vの直流電圧を2分間印加して求めた点と、高温負荷試験において、温度150℃にて直流電圧を60V印加して、その絶縁抵抗の経時変化を測定した点とである。

【0089】この実施例2で得られた諸特性が、表7に示されている。

【0090】

【表7】

試料 番号	焼成 温度 (℃)	組成 R	厚さ (mm)	誘電率 tanδ (%)	ΔC% DC5kV/m (%)	容量温度変化率		比抵抗 log ₁₀ (Ω-cm)	焼成時間 DC (h)	試験時間 (h)
						+85℃ (%)	+150℃ (%)			
24*	1250	1.01	3600	2.7	-6.7	-10.2	-18.4	13.3	14	21
25*	1200	1.01	1720	3.3	-3.9	-2.4	-13.7	13.2	15	30
26*	1200	3.25	3050	2.6	-6.7	-13.6	-28.7	11.2	13	20
27*	1350	1.01	2630	2.8	-5.4	-6.1	-18.1	13.4	15	1
28*	1250	1.01	2720	2.4	-5.8	-7.1	-18.3	11.1	14	3
29*	1250	1.01	2510	2.4	-5.9	-12.2	-19.4	11.2	15	6
30*	1250	1.01	2860	4.6	-6.6	-10.4	-19.3	11.0	8	滅種
31*	1250	1.01	2790	2.6	-6.7	-10.1	-17.2	11.6	8	滅種
32*	1350	1.02	2880	3.1	-5.5	-7.1	-14.3	12.2	9	2
33*	1350	1.02	2320	3.7	-5.2	-6.9	-18.0	11.3	8	滅種
34*	1200	1.02	2530	2.9	-5.2	-13.1	-32.3	13.3	15	4
35*	1250	1.11	2500	2.4	-6.2	-13.2	-19.7	13.4	14	15
36	1275	1.25	3000	2.1	-5.3	-8.2	-14.8	12.8	12	44
37	1200	0.88	1870	5.4	-5.9	-9.8	-14.9	13.1	13	89
38	1250	1.02	4810	3.1	-6.2	-2.8	-10.4	13.2	13	65
39	1175	1.01	1900	2.1	-3.6	-8.8	-13.9	13.1	14	241
40	1225	1.01	3000	2.4	-4.1	-7.5	-14.8	13.3	15	121
41	1200	1.02	2920	2.5	-4.4	-6.8	-14.9	13.2	14	175
42	1250	1.02	2950	2.3	-4.5	-7.1	-14.2	13.1	13	161
43	1225	1.01	2980	2.4	-4.3	-8.6	-14.3	13.3	13	95
44	1225	1.11	2050	2.4	-4.2	-3.1	-13.2	13.4	15	251
45	1200	1.01	2050	2.2	-3.7	-6.2	-13.8	13.3	14	237
46	1250	1.01	3200	2.3	-4.4	-7.2	-14.2	13.2	15	146
47	1200	1.01	3450	2.5	-4.9	-6.1	-13.5	13.1	14	98
48*	1200	6.25	3070	2.7	-7.8	+24.2	+220.5	12.8	13	17
49*	1225	1.02	2940	2.5	-4.3	-7.3	-14.2	11.4	11	滅種

実施例1においても述べたように、この発明に係る誘電体セラミックの好ましい組成は、一般式： $\{Ba_{1-x}Ca_xO\}_mTiO_2 + \alpha MgO + \beta MnO$ で表され、 α 、 β 、 m 、および x の各々については、

0.001 ≤ α ≤ 0.05、
0.001 ≤ β ≤ 0.025、
1.000 < m ≤ 1.035、および
0.05 ≤ x ≤ 0.15
となるように選ばれる。

【0091】表6および表7において、試料番号に*を付したものは、上述の好ましい組成範囲から外れた試料である。

【0092】表7からわかるように、好ましい組成範囲内にある試料36～47によれば、温度に対する静電容量の変化率が-25℃～+85℃の範囲でJIS規格に規定するB特性を満足し、-55℃～+150℃の範囲でEIA規格に規定するX8R特性を満足する。さらに、高温負荷試験での平均寿命時間は多くが100時間を超え、焼成温度もほとんどが1250℃以下の温度で焼成可能である。以下に、上述の好ましい組成範囲を限定した理由について説明する。

【0093】試料24のように、Caの添加量 x が0.02未満の場合には、電圧による誘電率の変化が大きく、また高温負荷での平均寿命が短くなることがある。一方、試料25のようにCaの添加量 x が0.15を超える場合には、比誘電率が小さく、tanδも大きくな

ることがある。

【0094】また、試料26のように、MgOの添加量 α が0.001未満の場合、焼成時に粒成長し比抵抗が低く、誘電率の温度特性がB特性およびX8R特性を満足しないことがある。一方、試料27のように、MgOの添加量 α が0.05を超えると、焼結温度が高くなり、また高温負荷試験で故障に至る時間が短くなることがある。

【0095】また、試料28のように、MnO添加量 β が0.001未満の場合、比抵抗が低くなることがある。一方、試料29のように、MnO添加量 β が0.025を超える場合も、また比抵抗が低く、誘電率の温度特性がB特性およびX8R特性を満足しないことがある。

【0096】また、試料30のように、(Ba, Ca)/Ti比 m が1.000未満の場合、および、試料番号31のように、 m が1.000の場合は、いずれも、比抵抗が低くなることがあり、また、両者は、高温負荷での故障に至る時間が著しく短く、高温で電圧を印加した瞬間に故障するものがあつた。また、試料32のように、(Ba, Ca)/Ti比 m が1.035を超えた場合、焼結性が不足し、高温負荷での故障に至る時間が短くなることがある。

【0097】また、試料33のように、焼結助剤の添加量が0の場合、焼結が不十分であり、めっきにおける比抵抗の低下が大きく、高温負荷での故障に至る時間が短

くなることがある。一方、試料 3 4 のように、焼結助剤の添加量が 5. 0 重量部を超えた場合、焼結助剤に含まれるガラス成分に基づく二次相の生成が増大し、高温負荷での故障に至る時間も短くなることがある。

【0 0 9 8】また、 $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 中に不純物として含まれるアルカリ金属酸化物の含有量に関して、試料 3 5 のように、0. 0 3 wt% を超える場合には、高温負荷での故障に至る時間が短くなることがある。

【0 0 9 9】なお、試料 3 7 のように、粒径比 R (= 誘電体セラミックの平均粒径 / 出発原料粉末の平均粒径) が 0. 8 8 と小さいものでは、誘電率が低い。他方、試料 3 6 のように、粒径比 R が 1. 2 5 と大きく、焼成時に粒成長したものである、誘電体セラミック層を薄層化した場合には、内部電極間のセラミック粒子の個数が少なくなり、高温負荷での故障に至る時間が短くなることがある。

【0 1 0 0】また、試料 4 8 のように、 MgO を含有しない場合、粒径比 R が 6. 2 5 と焼成時の粒成長が著しく、誘電率の温度変化が大きく、好ましくない。また、試料 4 9 のように、 MnO の添加量が 0 の場合、比抵抗が低く、高温負荷での故障に至る時間が著しく短く、好ましくない。

【0 1 0 1】この実施例 2 では誘電体セラミック層の厚みは $6 \mu\text{m}$ であるが、試料 3 8 のように、平均粒径が $1. 0 0 \mu\text{m}$ と比較的大きいものでは、温度による誘電率の変化に関しては、小さいが、電圧による誘電率の変化が大きく、また、高温負荷での故障に至る時間が短くなることがある。他方、試料 3 9 のように、平均粒径が $0. 2 5 \mu\text{m}$ と小さいものでは、誘電体セラミック層にかかる電界強度が低いので、誘電率が低くなることがある。

【0 1 0 2】試料 4 0 ~ 4 7 では、誘電率は $2 0 5 0 \sim 3 4 6 0$ の範囲にあり、誘電体セラミック層の厚みが比較的大きい、この実施例 2 では、高電界下での静電容量の変化も 5 0 % 以下と小さく、安定している。また、めっきによる劣化も認められず、高温負荷での故障に至る時間も長く、信頼性に優れており良好である。

【0 1 0 3】

【発明の効果】この発明に係る誘電体セラミックによれば、コアシェル構造を持たない材料であるにも関わらず、誘電率の温度特性が良く、信頼性の高い誘電体材料とすることができる。また、この誘電体セラミックは、これを得るため、還元性雰囲気中で焼成されても、還元されないで、この誘電体セラミックを用いて、この発明に係る積層セラミックコンデンサを構成すると、内部電極材料として卑金属であるニッケルおよびニッケル合金を用いることができるようになり、積層セラミックコンデンサのコストダウンを図ることができる。

【0 1 0 4】また、この発明に係る誘電体セラミックによれば、コアシェル構造に基づき誘電率の温度特性を平

坦化するのではなく、組成物本来の温度特性に基づき誘電率の温度特性の平坦化を図るので、温度特性や信頼性が添加成分の拡散状態に影響されず、焼成条件による特性の変動を少なくすることができる。そのため、この誘電体セラミックを用いて得られた、この発明に係る積層セラミックコンデンサは、特性のばらつきが少なく、誘電率の温度特性が安定でかつ優れたものとすることができる。

【0 1 0 5】この発明に係る積層セラミックコンデンサの製造方法において、 $\{\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}\}\text{TiO}_2$ で表される化合物の平均粒径を $0. 1 \mu\text{m}$ 以上 $0. 3 \mu\text{m}$ 以下と小さくすることにより、厚み $3 \mu\text{m}$ 以下の薄層の誘電体セラミック層を有する積層セラミックコンデンサにおいても、たとえば $1 2 5 ^\circ\text{C}$ までの誘電率の温度による変化を小さくすることができ、しかも、誘電体セラミック層中の粒子数を多く確保できるので、信頼性を高めることができる。したがって、小型かつ薄層で大容量の積層セラミックコンデンサを有利に得ることができる。

【0 1 0 6】他方、 $\{\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}\}\text{TiO}_2$ で表される化合物の平均粒径を $0. 3 \mu\text{m}$ を超え $0. 8 \mu\text{m}$ 以下と比較的大きくすることにより、厚み $3 \mu\text{m}$ 以上の誘電体セラミック層を有する積層セラミックコンデンサにおいて、たとえば $1 5 0 ^\circ\text{C}$ の高温まで、誘電率の温度による変化を小さくすることができ、しかも、信頼性を高めることができる。

【0 1 0 7】また、この発明に係る積層セラミックコンデンサの製造方法において、 $\{\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}\}\text{TiO}_2$ で表される化合物中に不純物として含有されるアルカリ金属酸化物の含有量を、0. 0 3 wt% 以下に抑えると、誘電体セラミック層の信頼性をより高めることができる。

【0 1 0 8】また、この発明に係る誘電体セラミックあるいは積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層において、たとえば SiO_2 を主成分とする焼結助剤が、誘電体セラミックのための組成物 1 0 0 重量部に対して、0. 2 ~ 5. 0 重量部添加されていると、当該誘電体セラミックの焼成工程において、誘電体セラミックをたとえば $1 2 5 0 ^\circ\text{C}$ 以下といった比較的低温で焼結させることがより容易になる。したがって、積層セラミックコンデンサにおいては、焼成時における内部電極の収縮も小さくなり、誘電体セラミック層の厚みが薄くても、積層セラミックコンデンサの信頼性をより高くすることができるとともに、内部電極として、ニッケル、銅などの卑金属またはその合金を含むものを問題なく用いることができるようになる。

【0 1 0 9】また、この発明に係る積層セラミックコンデンサの製造方法において、誘電体セラミック層となる誘電体セラミックの焼結に際して、(誘電体セラミックの平均粒径) / (出発原料の粉末の平均粒径) の粒径比 R を、 $0. 9 0 \leq R \leq 1. 2$ の範囲内にあるように選ぶ

と、セラミック焼結時に顕著な粒成長が生じず、誘電率温度特性のより優れた誘電体セラミックとすることができ
る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 この発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサ 1 を示す断面図である。

【符号の説明】

1 積層セラミックコンデンサ

2 誘電体セラミック層

3 積層体

4 第 1 の端面

5 第 2 の端面

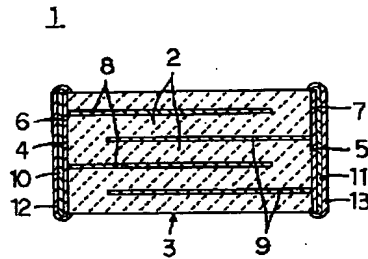
6 第 1 の外部電極

7 第 2 の外部電極

8 第 1 の内部電極

9 第 2 の内部電極

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 浜地 幸生
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内